

PCT/PTO 08 OCT 2004



REC'D 03 JUL 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Aktenzeichen: 102 22 728.4

Anmeldetag: 23. Mai 2002

Anmelder/Inhaber: Wacker-Chemie GmbH, München/DE;
Dow Corning Corp., Midland, Mich./US.
Erstanmelder:
Prof. Dr. Norbert A u n e r , Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des
Typs X_nSiH_{4-n}

IPC: C 01 B 33/107

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Dzierzon

Prof. Dr. Norbert Auner
Marie-Curie-Str. 11
60439 Frankfurt am Main



Anwaltsakte: Dn-2743

Düsseldorf, 22.05.2002

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des
Typs $X_n\text{SiH}_{4-n}$, wobei X = Halogen und $n = 0 - 3$ bedeuten, be-
schrieben. Die Verbindungen werden durch Kontaktieren von
 SiX_4 - Gas und Wasserstoff und/oder Halogenwasserstoffgasen
 HX mit elementarem Silicium unter Mikrowellenanregung ge-
wonnen. Sie können dann zur Gewinnung von hochreinem Sili-
cium pyrolytisch zersetzt werden.

Prof. Dr. Norbert Auner
Marie-Curie-Str. 11
60439 Frankfurt am Main

5

Anwaltsakte: Dn-2743

Düsseldorf, 22.05.2002

10

Patentansprüche

- 15 1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Typs X_nSiH_{4-n} , wobei X = Halogen und $n = 0 - 3$ bedeuten, durch Kontaktieren von SiX_4 - Gas und Wasserstoff und/oder Halogenwasserstoffgasen HX mit elementarem Silicium unter Mikrowellenanregung.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung aus dem SiX_4 - Gas und Wasserstoff und/oder Halogenwasserstoffgas HX mit elementarem Silicium kontaktiert wird.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die gewonnenen Verbindungen X_nSiH_{4-n} zur Gewinnung von hochreinem Silicium pyrolytisch zersetzt werden.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus verschiedenen Verbindungen des Typs X_nSiH_{4-n} hergestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch durch Tieftemperaturdestillation (Kondensation) oder Flüssigdestillation getrennt wird.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß durch Variation des Wasserstoff- und/oder Halogenwasserstoff- Gasdrucks der Hydrierungsgrad einreguliert wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der pyrolytischen Zersetzung gebildeten Gase im Sinne eines Recyclings wieder in das System eingeführt oder direkt zur Synthese von SiX_4 wiederverwendet werden.

5

Prof. Dr. Norbert Auner
Marie-Curie-Str. 11
60439 Frankfurt am Main

10

Anwaltsakte: Dn-2743

Düsseldorf, 22.05.2002

15 Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Typs X_nSiH_{4-n}

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Typs X_nSiH_{4-n} , wobei X = Halogen und n = 0 - 3 bedeuten.

Verbindungen dieses Typs, wobei X vorzugsweise Fluor oder Chlor bedeutet, sind geeignete Ausgangsverbindungen zur thermolytischen Erzeugung von hochreinem Silicium, das beispielsweise als Halbleiter-Silicium, für Solarzellen, die Photovoltaik etc. Verwendung finden kann. Ihre Synthesen erfolgen bisher vornehmlich durch Hydrierung entsprechender Halosilane mit Hydrierungsreagentien oder durch gezielte Komproportionierungsreaktionen, zum Teil unter Mithilfe geeigneter Katalysatoren.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfach und wirtschaftlich zu realisierendes Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Typs X_nSiH_{4-n} zu schaffen.

5 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Typs X_nSiH_{4-n} , wobei X = Halogen und n = 0 - 3 bedeuten, durch Kontaktieren von SiX_4 -Gas und Wasserstoff und/oder Halogenwasserstoffgasen HX mit elementarem Silicium unter Mikrowellenanregung ge-
10 löst.

Als Ausgangsprodukt für das erfindungsgemäße Verfahren findet SiX_4 , wobei X vorzugsweise F oder Cl bedeutet, Verwen-
dung. SiX_4 läßt sich aus qualitativ niedrigen und damit ko-
15 stengünstigen Si-Chargen oder auch aus Sand/Silikaten und Fluorsilikaten herstellen. Wie bereits in der deutschen Patentanmeldung 102 17 139.4 (unveröffentlicht) vorgeschlagen worden ist, läßt sich beispielsweise $SiCl_4$ aus Fe-Si mit Chlorgas unter Mikrowellenanregung erzeugen. Die Aufreini-
20 gung dieser Substanz durch Kondensation (X = F) oder Destillation (X = Cl) ist leicht durchführbar. Damit liegen zwar geeignete Ausgangsmaterialien für die pyrolytische Erzeugung von hochreinem Silicium vor, jedoch sind die Zersetzungstemperaturen sehr hoch ($T \gg 1200^\circ C$) und es entstehen
25 aggressive Gase (Fluor, Chlor), was zu Korrosions- und Apparateproblemen führt. Deswegen ist der partielle oder vollständige Austausch des Halogens durch Wasserstoff wünschenswert. Die zur Abspaltung von HX benötigten Reaktionstemperaturen liegen im Vergleich zum X_2 deutlich niedriger
30 ($\sim 700-1400^\circ C$).

Es wurde nunmehr erfindungsgemäß festgestellt, daß sich dieser partielle oder vollständige Austausch von Halogen durch Wasserstoff durch Kontaktieren des SiX_4 -Gases und von Wasserstoff und/oder Halogenwasserstoffgasen HX mit elementarem Silicium auf einfache und wirtschaftliche Weise unter Mikrowellenanregung durchführen läßt. In diesem Verfahren werden Verbindungen des Typs X_3SiH , X_2SiH_2 , XSiH_3 und SiH_4 hergestellt, wobei X bevorzugt Cl , F bedeutet. Diese Verbindungen bilden geeignete Silicium-Precursoren, aus denen durch pyrolytische Zersetzung hochreines Silicium gewonnen werden kann. Je nach Zersetzungstemperatur ($T < 800^\circ\text{C}$) fällt das Silicium amorph oder kristallin ($T > 1000^\circ\text{C}$) an. Im Temperaturbereich zwischen ca. 750 und 1000°C können auch Mischungen anfallen.

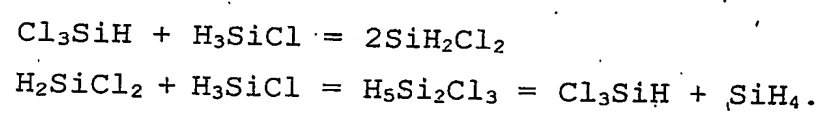
Die zur Abscheidung benötigte thermische Energie läßt sich auf mehreren Wegen zuführen, beispielsweise über die Ofentechnologie, Lichtbogen- und Plasmaverfahren, Abscheidung am Glühdraht oder auf heißen Metalloberflächen, Blitzlichtpyrolyse- oder Photolyse und Mikrowellenanregung.

Vorzugsweise wird eine Mischung aus dem SiX_4 -Gas und Wasserstoff und/oder Halogenwasserstoffgas HX mit dem elementaren Silicium kontaktiert. Dabei wird diese Mischung zweckmäßigerweise über das Silicium geleitet.

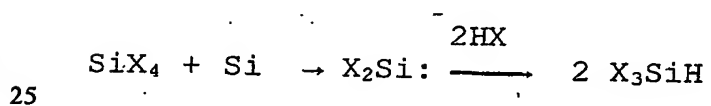
Der Begriff „Silicium“ soll auch Ferrosilicium mit unterschiedlichen Si -Gehalten, insbesondere von $98,5\%$, umfassen. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich daher auch mit Ferrosilicium durchführen.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß sich durch Variation des Wasserstoff- und/oder Halogenwasserstoff-Gasdrucks der Hydrierungsgrad einregulieren läßt. Eine hohe H₂- bzw. HX-Konzentration führt vornehmlich zur Bildung von X_nSiH_{4-n} (n = 2,3), während ein geringer Gasdruck vornehmlich zu X_nSiH_{4-n} mit n = 0 und 1 führt.

Die Gegenwart von elementarem Silicium im Reaktionsraum ist essentiell. SiX₄ reagiert mit Si unter Mikrowellenanregung offensichtlich zum intermediären Dihalogensilylen nach der Formel SiX₄ + Si → 2X₂Si, das beispielsweise mit Wasserstoff primär zum Dihalogensilan X₂SiH₂ abreagiert. Durch Komproportionierung und Redistribution, beispielsweise X₂SiH₂ + SiX₄ = SiHX₃, entstehen die gemischten Halogensilane X_nSiH_{4-n}.



Wie bereits erwähnt, kann die erfindungsgemäße Reaktion auch mit Halogenwasserstoffgas HX als Reaktionspartner durchgeführt werden.



Wenn auf erfindungsgemäße Weise ein Gemisch aus verschiedenen Verbindungen des Typs X_nSiH_{4-n} hergestellt wird, wird das erhaltene Gemisch vorzugsweise durch Tieftemperaturdestillation (Kondensation) oder Flüssigdestillation in die einzelnen Verbindungen getrennt oder aufgereinigt. Dabei wird das erhaltene Gemisch zweckmäßigerweise in einem ge-

9

kühlten Auffangsystem gesammelt (ausgefroren), wonach die Destillation durchgeführt wird.

5 Wird die gewonnene Verbindung X_nSiH_{4-n} oder das entsprechende Verbindungsgemisch zur Gewinnung von hochreinem Silicium pyrolytisch zersetzt, so werden vorzugsweise die bei der pyrolytischen Zersetzung gebildeten Gase (X_2 oder HX) im Sinne eines Recyclings wieder in das System eingeführt oder direkt zur Synthese von SiX_4 wiederverwendet.

10 Abschließend sei noch bemerkt, daß die erhaltenen Gemische (X_nSiH_{4-n}) zur pyrolytischen Erzeugung von Si nicht unbedingt aufgereinigt werden müssen. Auch aus dem Gemisch ist Si erzeugbar.

15

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.